

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP 2004/013704

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

13.09.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 1 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 2 2 5 3 6
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 4 2 2 5 3 6]

REC'D 28 OCT 2004	
WIPO	PCT

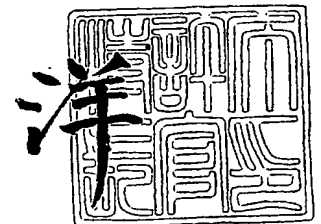
出 願 人 松下電器産業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 9 2 9 7 6

【書類名】 特許願
【整理番号】 2205050071
【提出日】 平成15年12月19日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 4/02
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 鈴木 剛平
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 大島 積
【特許出願人】
 【識別番号】 000005821
 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100097445
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岩橋 文雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100103355
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 坂口 智康
【選任した代理人】
 【識別番号】 100109667
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 内藤 浩樹
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 011305
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

複合リチウム酸化物からなる正極と、リチウムを保持しうる材料からなる負極と、セパレータと、非水溶媒からなる電解液により構成されるリチウムイオン二次電池において、前記正極または前記負極の少なくともいずれか一方に、無機酸化物フィラーおよび結着剤からなる多孔膜層が接着形成されており、前記無機酸化物フィラーの多孔膜層に占める含有率が 99 重量%以下であり、前記多孔膜層の表面凹凸は、接着されている前記正極または前記負極の表面凹凸よりも小さいことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

前記多孔膜層に含まれる結着剤は非水溶性であり、結晶融点および分解開始温度の少なくとも 1 つの境界温度を持ち、前記境界温度のいずれもが 250℃以上であることを特徴とする請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記負極が、水溶性結着剤を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

前記多孔膜層の結着剤の少なくとも 1 種は、アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 5】

前記正極および前記負極が、前記セパレータを介して捲回構成されていることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 6】

前記多孔膜層のフィラーがアルミナを主成分とし、その多孔膜層に占める含有率が 50 重量%以上 99 重量%以下であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 7】

前記多孔膜層の厚みが 0.5 μm 以上 20 μm 以下であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 8】

前記セパレータの厚みが 8 μm 以上 30 μm 以下であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】リチウムイオン二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐短絡性および耐熱性などの安全性に優れたリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池などの化学電池では、正極と負極との間に、それぞれの極板を電氣的に絶縁し、さらに電解液を保持する役目をもつセパレータがある。リチウムイオン二次電池では、現在、主にポリエチレンからなる微多孔性薄膜シートが使われている。

しかしながら、これら樹脂からなるシート状セパレータは、概して低温で収縮しやすく、よって内部短絡や釘のような鋭利な形状の突起物が電池を貫いた時、瞬時に発生する短絡反応熱により短絡部が拡大し、さらに多大な反応熱を発生させ、異常過熱を促進するという課題を有していた。

そこで、上記課題を含めた安全性を向上させるために、正負極いずれかの上に樹脂結着剤とアルミナなどの固体粒子を含む多孔膜層を形成する技術が提案されている（例えば特許文献1参照）。

なお別の先例として、正負極とセパレータの間に生じる空隙に由来する特性低下を回避するため、セパレータに接着性樹脂層を形成させ、正負極何れかに接合させる方法が提示されている（例えば特許文献2参照）。

【特許文献1】特開平07-220759号公報

【特許文献2】特許第3426253号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら特許文献1に基づいて多孔膜層を極板上に形成しても、構成条件によっては歩留の低下、具体的には内部短絡不良の多発という課題が生じた。発明者らが鋭意調査した結果、主因は多孔膜層を絡めた活物質層の脱落であることを突き止めた。さらに詳細に調査した結果、例えば負極の場合は鱗片状黒鉛

などで構成される比較的平滑な極板では上記課題が起りにくく、逆に針状黒鉛などで構成される比較的凹凸の大きな極板において起りやすいことがわかった。

【0004】

以上の調査結果から、発明者らは以下のメカニズムを推定するに至った。すなわち、負極活物質である黒鉛よりも硬質な固体粒子（アルミナなど）を極板の凹凸に沿って配置した場合、固体粒子の硬質さゆえに、例えば電極群の捲回など摩擦が生じる工程において、下地である負極活物質層の凹凸に起因する部分的脱落をより促進しているというものである。

【0005】

また、特許文献2の方法では、接着性樹脂層の粘着性ゆえに表面平滑化により、捲回など摩擦を伴う工程での活物質層脱落を抑制し、内部短絡不良を低減させることは、むしろ困難になる。

【0006】

本発明は上記課題を解決するもので、多孔膜層の機能を活用することにより安全性が極めて高く、かつ高い歩留で製造できるリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の請求項1に記載のリチウムイオン二次電池は、複合リチウム酸化物からなる正

極と、リチウムを保持しうる材料からなる負極と、セパレータと、非水溶媒からなる電解液により構成されるリチウムイオン二次電池において、前記正極または前記負極の少なくともいずれか一方に、無機酸化物フィラーおよび結着剤からなる多孔膜層が接着形成されており、前記無機酸化物フィラーの多孔膜層に占める含有率が99重量%以下であり、前記多孔膜層の表面凹凸は、接着されている前記正極または前記負極の表面凹凸よりも小さいことを特徴とするものである。

【0008】

多孔膜層を下地である正負極より平滑にすることにより、耐熱性向上という多孔膜層独自の機能を発揮しつつ、多孔膜層のない従来のリチウムイオン二次電池でも起こりうる、摩擦による活物質層の脱落を抑制することが可能となり、脱落物が主因となる内部短絡不良が大幅に低減できるという利点を付与できる。

【0009】

これにより、凹凸の大きな極板の生産歩留向上が可能になるため、従来脱落しやすいという課題のため実用化が困難といわれた材料をも選択することが可能となり、より高性能なリチウムイオン二次電池の汎用を見込むことができる。なお、多孔膜層を下地である正負極に十分に接着させるためには、無機酸化物フィラーの多孔膜層に占める含有率を99重量%以下とする必要がある。

【0010】

本発明の請求項2に記載のリチウムイオン二次電池は、請求項1記載のリチウムイオン二次電池において、前記多孔膜層に含まれる結着剤は非水溶性であり、結晶融点および分解開始温度の少なくとも1つの境界温度を持ち、前記境界温度のいずれもが250℃以上であることを特徴とするものである。

【0011】

本発明の請求項3に記載のリチウムイオン二次電池は、請求項1または2記載のリチウムイオン二次電池において、前記負極が、水溶性結着剤を含むことを特徴とするものである。

【0012】

本発明の請求項4に記載のリチウムイオン二次電池は、請求項1～3のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池において、前記多孔膜層の結着剤の少なくとも1種は、アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子であることを特徴とするものである。

【0013】

本発明の請求項5に記載のリチウムイオン二次電池は、請求項1～4のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池において、前記正極および前記負極が、前記セパレータを介して捲回構成されていることを特徴とするものである。

【0014】

本発明の請求項6に記載のリチウムイオン二次電池は、請求項1～5のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池において、前記多孔膜層のフィラーがアルミナを主成分とし、その多孔膜層に占める含有率が50重量%以上99重量%以下であることを特徴とするものである。

【0015】

本発明の請求項7に記載のリチウムイオン二次電池は、請求項1～6のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池において、前記多孔膜層の厚みが0.5μm以上20μm以下であることを特徴とするものである。

【0016】

本発明の請求項8に記載のリチウムイオン二次電池は、請求項1～7のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池において、前記セパレータの厚みが8μm以上30μm以下であることを特徴とするものである。

【発明の効果】**【0017】**

以上のように本発明によれば、内部短絡安全性を向上させる目的で、高耐熱性の多孔膜

層を極板上に接着形成してなるリチウムイオン二次電池を、高い生産性を維持しつつ提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明の好ましい態様を以下に示す。

【0019】

本発明の骨子は、複合リチウム酸化物からなる正極と、リチウムを保持しうる材料からなる負極と、セパレータと、非水溶媒からなる電解液により構成されるリチウムイオン二次電池において、前記正極または前記負極の少なくともいずれか一方に、無機酸化物フィラーおよび結着剤からなる多孔膜層が接着形成されており、前記多孔膜層の表面凹凸は、接着されている正負極の表面凹凸よりも小さいことにある。

【0020】

まず、本発明の骨子である多孔膜層については、以下に詳述する正負極のいずれかに接着形成されていなければならない。セパレータ上に接着形成する場合、極板の凹凸を低減させる効果がないので、本発明の主旨から外れる。

【0021】

また多孔膜層に結着剤として用いられるのは、非水溶性であるのが好ましい。この理由として、負極の殆どは高性能化の観点から、スチレン-ブタジエン共重合体などのゴム粒子結着剤と、セルロース系などの水溶性増粘剤を併用するため、多孔膜層に水溶性結着剤を用いた場合、負極中の増粘剤が乾燥前の多孔膜層中に含まれる水により膨潤し、負極が変形し歩留が大幅に低下するという不具合を引き起こすからである。またこれら非水溶性結着剤のうち少なくとも1種は、結晶融点および分解開始温度の少なくとも1つの境界温度を持ち、その境界温度のいずれもが250℃以上であることが好ましい。この理由として、内部短絡の代用評価である釘刺し試験において、試験条件によっては内部短絡時の発熱温度は局所的に数百℃を超えるため、結晶性であり結晶融点が高いものや、非結晶性であっても分解開始温度が低いものは、樹脂の軟化や焼失による多孔膜層の変形に伴って、釘が正負極を貫き異常過熱を引き起こすからである。以上の不具合を回避するため、多孔膜層の少なくとも1種は、非結晶性で耐熱性が高くゴム弾性を有する、アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子であることが好ましい。このような材料を結着剤として含む多孔膜層を備えたリチウムイオン二次電池は、結晶性を有し膜質が硬い多孔膜層を備えた電池と異なり、正負極にセパレータを介し捲回構成する場合、多孔膜がひび割れなどにより損失しないため、歩留を高く維持しつつ生産できるという利点を有する。

【0022】

さらに多孔膜層にフィラーとして用いられるのは、無機酸化物でなければならない。各種樹脂微粒子もフィラーとしては一般的であるが、前述のように耐熱性が必要である上に、リチウムイオン二次電池の使用範囲内で電気化学的に安定である必要があり、これら要件を満たしつつ塗料化に適する材料としては無機酸化物とする必要がある。またこの無機酸化物は電気化学的安定性の観点からアルミナであり、その多孔膜層に占める含有率が50重量%以上であることが好ましく、99重量%以下であることが必須となる。50重量%を下回る結着剤過剰な場合、アルミナ間の隙間で構成される細孔構造の制御が困難になり、99重量%を上回る結着剤過少な場合、多孔膜層の密着性が低下するため脱落による機能の損失が引き起こされるからである。この無機酸化物は複数種を混合あるいは多層化して用いても良い。特にメディアン径の異なる同一種の無機酸化物を混合して用いることは、より緻密な多孔膜層を得るために好ましい態様の1つである。

【0023】

この多孔膜層の厚みは特に限定されないものの、前述した多孔膜層の効用を発揮しつつ設計容量を維持する観点から、組み合わせるセパレータ厚との総和が現セパレータ仕様(15~30μm)と同程度、すなわち0.5~20μmであることがより好ましい。

【0024】

さらに多孔膜層の凹凸については、摩擦による活物質層の脱落を回避する上で、表面粗

さ計にて測定される平均粗さ R_a が $2.1 \mu m$ 未満であることが望ましい。

【0025】

正極については、活物質としてコバルト酸リチウムおよびその変性体（アルミニウムやマグネシウムを共晶させたものなど）・ニッケル酸リチウムおよびその変性体（一部ニッケルをコバルト置換させたものなど）・マンガン酸リチウムおよびその変性体などの複合酸化物を挙げることができる。結着剤としてはポリテトラフルオロエチレン（PTFE）・変性アクリロニトリルゴム粒子バインダー（日本ゼオン（株）製 BM-500B など）を増粘効果のあるカルボキシメチルセルロース（CMC）・ポリエチレンオキシド（PEO）・可溶性変性アクリロニトリルゴム（日本ゼオン（株）製 BM-720H など）と組み合わせても良く、また単一で結着性・増粘性の双方を有するポリフッ化ビニリデン（PVDF）およびその変性体を単独または組み合わせ用いても良い。導電剤としてはアセチレンブラック・ケッチェンブラック・各種グラファイトを単独あるいは組み合わせ用いて良い。

【0026】

負極については、活物質として各種天然黒鉛および人造黒鉛・シリサイドなどのシリコン系複合材料・および各種合金組成材料を用いることができる。今回これら活物質の中でも特に、高い導電性を示しつつも極板表面凹凸が増大するため添加が抑えられてきた気相成長炭素繊維（VGCF）の多量活用が可能になることは特記できる。結着剤としては PVDF およびその変性体をはじめ各種バインダーを用いることができるが、前述のようにリチウムイオン受入れ性向上の観点から、スチレンーブタジエン共重合体ゴム粒子（SBR）およびその変性体を、カルボキシメチルセルロース（CMC）をはじめとするセルロース系樹脂と併用・少量添加するのがより好ましいといえる。

【0027】

電解液については、塩として $LiPF_6$ および $LiBF_4$ などの各種リチウム化合物を用いることができる。また溶媒としてエチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）を単独および組み合わせ用いることができる。また正負極上に良好な皮膜を形成させたり、過充電時の安定性を保証するために、ビニレンカーボネート（VC）やシクロヘキシルベンゼン（CHB）およびその変性体を用いることも可能である。

【0028】

セパレータについては、リチウムイオン二次電池の使用範囲に耐えうる組成であれば特に限定されないが、ポリエチレン・ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂の微多孔フィルムを、単一あるいは複合して用いるのが一般的でありまた態様として好ましい。このセパレータの厚みは特に限定されないものの、前述した多孔膜層の効用を発揮しつつ設計容量を維持する観点から、組み合わせる多孔膜厚との総和が現セパレータ仕様（ $15 \sim 30 \mu m$ ）と同程度、すなわち $10 \sim 25 \mu m$ であることがより好ましい。

【0029】

最後に、下地である極板上に、これより凹凸の少ない多孔膜層を形成するための具体的方法について記す。まず「塗る（塗工・塗布する）」方法については、ダイコート法・グラビア印刷などを挙げることができる。また「付ける」方法については、バッチ式あるいは連続式のディップ法などを挙げることができる。さらには「吹き付ける」方法については、スプレー噴霧法などを挙げることができる。何れの場合も、多孔膜層の目標厚みと下地の極板表面凹凸との関係から、選択する工程に応じた最適塗料粘度を見極める必要がある。

【0030】

以上の方法で作製した本発明の実施の形態の負極板の断面走査型電子顕微鏡（SEM）写真を図1に、多孔膜層の断面SEM写真を図2に示す。

【0031】

下地の負極は、活物質として鱗片状黒鉛のみを用いて構成した。多孔膜塗料の粘度を最適化することにより、負極の僅かな凹凸にも多孔膜層が入り込み、表面をより平滑にして

いることがわかる。

【実施例 1】

【0032】

以下、実施例を用いて本発明をより具体的に説明する。

【0033】

コバルト酸リチウム 3 kg を、呉羽化学 (株) 製 PVDF # 1320 (固形分 12 重量 % の N-メチルピロリドン (NMP) 溶液) 1 kg、アセチレンブラック 90 g および適量の NMP とともに双腕式練合機にて攪拌し、正極ペーストを作製した。このペーストを 15 μ m 厚のアルミニウム箔に塗布乾燥し、総厚が 160 μ m となるように圧延した後、円筒型 18650 に挿入可能な幅にスリットし、正極フープを得た。

【0034】

一方、人造黒鉛 2 kg および VGCF 1 kg を、日本ゼオン (株) 製スチレン-ブタジエン共重合体ゴム粒子結着剤 BM-400B (固形分 40 重量 %) 75 g、CMC 30 g および適量の水とともに双腕式練合機にて攪拌し、負極ペーストを作製した。このペーストを 10 μ m 厚の銅箔に塗布乾燥し、総厚が 180 μ m となるように圧延した後、円筒型 18650 に挿入可能な幅にスリットし、負極フープを得た。

【0035】

これらの正負極を、20 μ m 厚のポリエチレン微多孔フィルムをセパレータとして捲回構成し、所定の長さで切断して電槽缶内に挿入し、EC:DMC:MEC を体積比で 1:1:1 の割合で混合した溶媒に LiPF₆ を 1M と VC を 3 重量 % 溶解させた電解液を、5.5 g 添加して封口し、円筒型 18650 リチウムイオン二次電池を作製した。これを比較例 1 とする。

【0036】

一方、メディアン径 0.3 μ m のアルミナ 970 g を、日本ゼオン (株) 製ポリアクリロニトリル変性ゴム結着剤 BM-720H (固形分 8 重量 %) 375 g および適量の NMP とともに双腕式練合機にて攪拌し、B 型粘度計における 20 rpm の粘度が 17~44 cps の多孔膜ペーストを作製した。このペーストを比較例 1 の負極フープ上に片側 5 μ m ずつ塗布乾燥し、あとは比較例 1 と同様に作製した電池を比較例 2・実施例 1~5・比較例 3 とする。

【0037】

さらに、実施例 3 の多孔膜ペーストを負極フープ上に片側 0.3・0.5・1・10・15・20・30 μ m ずつ塗布乾燥し、あとは実施例 3 と同様に作製した電池を実施例 6~12 とする。

【0038】

さらに、実施例 3 (多孔膜片側 5 μ m) と組み合わせるポリエチレン微多孔フィルムの厚みを、6・8・10・15・25・30・40 μ m とし、あとは実施例 3 と同様に作製した電池を実施例 13~19 とする。

【0039】

さらに、実施例 3 (多孔膜層中のアルミナ 97 重量 %) に対し、アルミナを 30・50・70・90・95・99・99.5 重量 % とし、あとは実施例 3 と同様に作製した電池を実施例 20~25・比較例 4 とする。

【0040】

さらに、実施例 3 (結着剤が BM-720H) に対し、CMC および PVDF を用い、あとは実施例 3 と同様に作製した電池を実施例 26 および 27 とする。

【0041】

さらに、実施例 3 (フィラーが 0.3 μ m 径アルミナ) に対し、同一径のポリエチレンビーズおよびチタニアを用い、あとは実施例 3 と同様に作製した電池を比較例 5 および実施例 28 とする。

【0042】

さらに、実施例 3 (負極結着剤が活物質 100 重量部に対し BM400B/1 重量部と

CMC/1重量部) に対し、負極結着剤を前述のPVDF #1320/8重量部とし、あとは実施例3と同様に作製した電池を実施例29とする。

【0043】

これらの構成条件をまとめたものを(表1)に記す。

【0044】

【表1】

電池No	塗料 粘度 20rpm (ps)	膜厚 (μm)	多孔膜層					セパ レータ 厚み (mm)	負極 結着剤 種類																																
			フィラー		結着剤																																				
			種類	添加量 (重量%)	種類	結晶融点 (°C)	分解開始 (°C)																																		
実施例 1	48	5	アルミナ	97	BM-720H	なし (非結晶)	320	20	BM-400B + CMC																																
実施例 2	92																																								
実施例 3	150																																								
実施例 4	182																																								
実施例 5	253																																								
実施例 6	150	0.3						5		30	20	6																													
実施例 7		0.5										8																													
実施例 8		1										10																													
実施例 9		10										15																													
実施例 10		15										25																													
実施例 11		20										30																													
実施例 12		30										40																													
実施例 13		5										99	97	CMC	なし	245																									
実施例 14																	97	BM-720H	なし (非結晶)	320	PVDF																				
実施例 15																						97	BM-720H	なし (非結晶)	320	PVDF															
実施例 16																											97	BM-720H	なし (非結晶)	320	PVDF										
実施例 17																																97	BM-720H	なし (非結晶)	320	PVDF					
実施例 18																																					97	BM-720H	なし (非結晶)	320	PVDF
実施例 19																																									
実施例 20		97		BM-720H								なし (非結晶)	320	PVDF																											
実施例 21															97	BM-720H	なし (非結晶)	320	PVDF																						
実施例 22																				97	BM-720H	なし (非結晶)	320	PVDF																	
実施例 23	97																								BM-720H	なし (非結晶)	320	PVDF													
実施例 24																													97	BM-720H	なし (非結晶)	320	PVDF								
実施例 25								97		BM-720H	なし (非結晶)																							320	PVDF						
実施例 26			97		BM-720H	なし (非結晶)	320																													PVDF					
実施例 27		97		BM-720H								なし (非結晶)	320	PVDF																											
実施例 28									97						BM-720H	なし (非結晶)	320	PVDF																							
実施例 29																			97	BM-720H	なし (非結晶)	320	PVDF																		
比較例 1	—																							—	—	—	—	—													
比較例 2	17																							5	アルミナ	97	BM-720H	なし (非結晶)	320	20	BM-400B + CMC										
比較例 3	443							99.5																																	
比較例 4	150		PEビーズ		97																																				
比較例 5																																									

【0045】

これらの電池を、以下に示す方法にて評価した。その結果は、(表2)に示す。

(表面凹凸)

多孔膜層を塗布する前の負極、および塗布後の多孔膜層の表面凹凸を、非接触式表面粗さ計にて測定し、平均粗さRaを(表2)中に示した。

(多孔膜密着性)

負極上に塗布乾燥して得られた直後の多孔膜の状態を目視観察した。欠けやクラック・脱落の痕跡が見られたものを「NG」、状態が良好なものを「OK」として(表2)中に示した。

(負極変形)

負極上に塗布乾燥して得られた直後の負極の状態を目視観察した。寸法変化などの不具合が見られたものを「あり」、その他を「なし」として(表2)中に示した。

(負極活物質脱落)

負極と正極およびポリエチレン微多孔フィルムセパレータとを捲回構成する際、主に巻芯近くの多孔膜層あるいは負極の状態を目視観察した。各10個ずつの捲回仕掛品について、捲回によって欠けやクラック・脱落が生じた仕掛品の数量を(表1)中に示した。

(電池設計容量)

電槽缶の径18mmに対し、捲回仕掛品の径は挿入性を重視し16.5mmとした。そのときの正極重量(正極活物質1gにつき142mAh)から求めた電池設計容量を(表2)中に示した。

(電池充放電特性)

封口後の完成電池(捲回による欠け・クラック・脱落のない良品)について2度慣らし充放電を行い、45℃環境で7日間保存した後、20℃環境において、以下の充放電を行った。

1 サイクル目

定電流充電: 1400mA (終止電圧4.2V)

定電圧充電: 4.2V (終止電流100mA)

定電流放電: 400mA (終止電圧3V)

2 サイクル目

定電流充電: 1400mA (終止電圧4.2V)

定電圧充電: 4.2V (終止電流100mA)

定電流放電: 4000mA (終止電圧3V)

このときの充放電容量を(表2)中に示した。

(釘刺し安全性)

電池充放電特性評価後の電池について、20℃環境において、以下の充電を行った。

【0046】

定電流充電: 1400mA (終止電圧4.25V)

定電圧充電: 4.25V (終止電流100mA)

充電後の電池について、2.7mm径の鉄製丸釘を、20℃環境において5あるいは180mm/秒の速度で貫通させたときの発熱状態を観測した。この電池の貫通箇所における1秒後および90秒後の到達温度を(表2)中に示した。

【0047】

【表 2】

電池No	表面凹凸		多孔膜 密着性	負極		設計容量	電池				釘刺し安全性			
	負極	多孔膜		変形	活物質 脱落		充放電特性		釘刺し安全性					
							充電	放電	釘速度5mm/秒		釘速度180mm/秒			
									400mA	4000mA	到達温度		到達温度	
	(μ m)	(μ m)		(不良数)	(mAh)	(mAh)	(mAh)	(mAh)	1秒後 (°C)	90秒後 (°C)	1秒後 (°C)	90秒後 (°C)		
実施例 1	2.43	1.77	OK	なし	1	1940	1933	1931	1829	75	89	76	91	
実施例 2		0.83	OK	なし	0	1936	1932	1930	1832	77	93	68	88	
実施例 3		0.55	OK	なし	0	1941	1940	1936	1847	74	94	69	97	
実施例 4		0.96	OK	なし	0	1945	1941	1940	1842	72	92	77	94	
実施例 5		1.84	OK	なし	1	1939	1933	1931	1839	71	88	68	89	
実施例 6		2.21	OK	なし	0	2010	2011	2008	1887	68	123	68	89	
実施例 7		2.05	OK	なし	0	2011	2010	2006	1899	73	88	71	94	
実施例 8		1.31	OK	なし	0	2012	1999	1996	1901	70	89	74	93	
実施例 9		0.46	OK	なし	0	1875	1875	1874	1779	68	94	72	90	
実施例 10		0.40	OK	なし	0	1806	1799	1796	1708	71	95	73	87	
実施例 11		0.35	OK	なし	0	1735	1730	1728	1642	69	94	77	91	
実施例 12		0.41	OK	なし	1	1584	1581	1574	1386	71	96	72	88	
実施例 13		0.55	OK	なし	0	2157	2151	2146	2010	72	131	76	109	
実施例 14			OK	なし	0	2131	2124	2119	1989	73	87	71	90	
実施例 15			OK	なし	0	2093	2090	2086	1962	71	87	69	90	
実施例 16			OK	なし	0	2016	2016	2012	1902	68	95	67	88	
実施例 17			OK	なし	0	1874	1874	1870	1760	69	94	70	97	
実施例 18			OK	なし	0	1799	1797	1792	1679	72	88	68	88	
実施例 19			OK	なし	0	1656	1653	1649	1488	74	89	72	84	
実施例 20			0.81	OK	なし	0	1939	1938	1936	1491	73	91	71	85
実施例 21		0.62	OK	なし	0	2014	1988	1961	1737	68	95	75	96	
実施例 22		0.60	OK	なし	0	2015	1999	1989	1811	68	97	77	94	
実施例 23		0.48	OK	なし	0	2015	2019	2015	1893	73	95	66	97	
実施例 24		0.43	OK	なし	0	2015	2015	2009	1883	76	93	79	97	
実施例 25		0.71	OK	なし	1	2017	2015	2010	1886	68	85	68	90	
実施例 26		0.57	OK	あり	4	1941	1939	1938	1809	87	122	85	99	
実施例 27		0.36	OK	なし	3	1943	1940	1939	1820	75	130	74	97	
実施例 28		0.60	OK	なし	0	2016	2012	2005	1880	71	95	73	89	
実施例 29		2.28	0.52	OK	なし	2	2014	1961	1958	1788	72	91	77	96
比較例 1	2.43	—	—	なし	6	2014	2014	2003	1888	145	—	145	—	
比較例 2		2.57	OK	なし	7	1944	1939	1936	1818	77	147	74	93	
比較例 3		3.61	OK	なし	6	1938	1937	1931	1819	73	143	71	93	
比較例 4		0.48	NG	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
比較例 5		0.61	OK	なし	0	1944	1943	1939	1822	149	—	139	—	

【0048】

以下、順を追って評価結果を記す。

【0049】

まず多孔膜層の有無について、内部短絡の代用評価である釘刺し試験結果を基に記す。釘刺しによる過熱については、過去の実験結果から、以下のように説明できる。すなわち、まず正負極が接触（短絡）することによりジュール熱が発生し、この熱によって耐熱性の低い材料（セパレータ）が溶融し、強固な短絡部を形成する。これによってジュール熱の発生が継続され、正極の熱的不安定領域（160℃以上）に至って過熱暴走するというものである。

【0050】

多孔膜層が存在しない比較例1が釘刺し1秒後に過熱が顕著であるのに対し、多孔膜層を負極上に接着形成させた実施例3は、釘刺し後の過熱が大幅に抑制されていることがわかる。これら試験後の電池を分解し調べたところ、全ての電池においてセパレータが広範囲に及んで溶融しているが、実施例3については、多孔膜層がその原形を留めていることがわかった。このことから、多孔膜層の耐熱性が十分な場合、釘刺し後に起こる短絡による発熱においても膜構造は破壊されず、短絡箇所の拡大を抑止できたため、大幅な過熱を防げたものと考えられる。

【0051】

続いて多孔膜表面の凹凸について記す。まず本実施例に用いた負極は、導電性の向上を狙ってVGCfを多量に添加しており、比較例1にあるように表面凹凸が大きくなるため、捲回構成時の摩擦により容易に活物質層が脱落するという欠点を有する。よって負極上

に塗布する多孔膜塗料粘度が過小な場合、塗料の流れやすさゆえ負極表面の凹凸が緩和されず、上述した活物質脱落という課題が解決できない（比較例 2）。また逆に塗料粘度が過大な場合、塗料の流れにくさゆえ負極表面の凹凸に多孔膜層が引っかかり、かえって表面凹凸を増大させてしまうため、同じく活物質脱落という課題が解決できない（比較例 3）。さらには脱落のなかった電池について評価を進めた結果、釘刺し時に過熱が促進された。これは多孔膜層が表面凹凸の増大とともに塗工ムラを併発するため、部分的な多孔膜層の欠落によってその効用が発揮できなかったものと考えられる。

【0052】

これら比較例に対し、塗料粘度を調整した実施例 1～5 については、平滑な多孔膜層が負極上に配置されるため、上述した活物質脱落による歩留低下が抑止できる上、多孔膜層に特有な耐熱性をも付与できる。なおここでは多孔膜層の凹凸度合を塗料粘度によって変化させたが、多孔膜層の組成などにより最適粘度範囲は容易に変化するので、粘度範囲は本発明によって請求範囲が規制されるものではない。より本質的な事象として、ここでは極板凹凸に対し多孔膜層の凹凸がより小さいことを請求範囲として規制するものである。また多孔膜層の凹凸については、本実施例から平均粗さ R_a が $2.1 \mu m$ 未満であることが望ましい。

【0053】

さらに多孔膜層の厚みについてであるが、膜厚が小さすぎると耐熱性が十分に発揮できないために過熱が抑止できず（実施例 6）、逆に膜厚が大きすぎると捲回仕掛品における極板長が短くなることから設計容量が大幅に低下する上に高率放電容量が低下する（実施例 12）ことが確認できた。よって本発明の効果を具現化できる範囲として、多孔膜層の厚みは $0.5 \sim 20 \mu m$ の範囲であることが、特に望ましい。

【0054】

さらにセパレータ（ポリエチレン微多孔フィルム）の厚みについてであるが、薄すぎるとセパレータ溶融の加速に伴って過熱の抑止が難しくなり、（実施例 13）、逆に厚すぎると捲回仕掛品における極板長が短くなることから設計容量が大幅に低下する上に高率放電容量が、若干低下する（実施例 19）ことが確認できた。よって本発明の効果を具現化できる範囲として、セパレータの厚みは $8 \sim 30 \mu m$ の範囲であることが、特に望ましい。

【0055】

さらにフィラーであるアルミナの比率についてであるが、アルミナが少なすぎる（結着剤が多すぎる）と高率放電容量が若干低下する（実施例 20）。これは結着剤が過剰なため、フィラー間の隙間が十分に確保できなくなり多孔膜のイオン導電性が低下したためと考えられる。逆にアルミナが多すぎる（結着剤が少なすぎる）と結着効果が不十分なため、多孔膜の脱落や欠けが頻発したため電池を構成するには至らなかった（比較例 4）。よって本発明の効果を具現化できる範囲として、多孔膜層におけるアルミナの比率は 50 重量%以上であることが好ましく、99 重量%以下とする必要がある。

【0056】

さらに多孔膜層中の結着剤についてであるが、CMC（実施例 26）および PVDF（実施例 27）を用いた場合、釘刺し速度を減じたときに過熱の抑止が難しいという結果となった。これらの電池は、セパレータのみならず多孔膜層も変形しやすいと思われる。

【0057】

ここで、釘刺し試験の特徴について詳述する。釘刺し速度を減じて単位時間当りの短絡面積を限定した場合、ジュール熱が限定箇所に集中することになり、正極の熱的不安定領域に達するのが早まる。一方、釘刺し速度を増して単位時間当りの短絡面積を拡大した場合、ジュール熱が大面積中に分散されることになり、正極の熱的不安定領域に達しにくくなるというものである。

【0058】

今回、種々の先例において過熱促進が確認されなかった仕様においても、釘刺し速度を

減じた場合には過熱の促進が観察された。この理由は以下のように考えることができる。すなわち、釘刺し速度を減じることにより短絡箇所が限定されてジュール熱が集中し、実施例 26 については CMC（分解開始温度 245℃）の焼失により多孔膜層の接着性が減じ、実施例 27 については PVDF（結晶融点 174℃）の融解により多孔膜層の変形が起り、いずれの場合も釘の貫通による短絡箇所が限定され、過熱が促進されたというものである。現在、各種用途においてリチウムイオン二次電池の安全規格がより厳しくなる中で、釘刺し速度（短絡状態）の如何に関わらず過熱促進を抑止するためには、多孔膜層に用いられる結着剤を、自身の焼失や溶融が起りにくいもの、具体的には結晶融点および分解開始温度が 250℃ 以上のものを少なくとも 1 種用いることが好ましい。

【0059】

さらにその具体例として、非結晶性で耐熱性が高い（320℃）、アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子であることが好ましい。この結着剤はゴム弾性を有するが、この性質が本実施例のような捲回構成による電池にとって非常に好ましい効果を発揮する。（表 2）にあるように、実施例 26 および 27 は、柔軟性の指標でもある捲回後の負極活物質脱落数が皆無とならない（計 10 個中の不良が 4 個および 3 個）が、結着剤がゴム弾性を有する実施例 3 については、捲回後も多孔膜の形状は十分に保持されている（不良なし）。また実施例 26 については、多孔膜形成後に負極の変形が見られた。これは前述のように、負極中の増粘剤が乾燥前の多孔膜層中に含まれる水により膨潤した結果であると考えられる。このような不具合を回避するためにも、多孔膜層に非水溶性結着剤を用い、負極作製とは異なる溶剤を用いて多孔膜層を形成することが好ましい。なお下地である正極あるいは負極の結着剤が PVDF などの非水溶性の高分子である場合は、上記と同様の理由で多孔膜層を形成する結着剤はむしろ水溶性を有する（有機溶剤に溶解しない）方が好ましいと考えられるので、本実施例の結果は多孔膜層に水溶性結着剤を用いることを完全に否定するものではない。

【0060】

さらにフィラーの種類についてであるが、アルミナに換えてチタニアを用いた場合（実施例 28）、ほぼアルミナと同様の諸機能を果たすことが確認できた。ところがポリエチレンビーズ（PEビーズ）を用いた場合（比較例 5）、釘刺し安全性については多孔膜層がないに等しい結果であった。基本的にセパレータである微多孔性フィルムと同レベルの耐熱性しか有さないフィラーを用いた場合、本発明の機能は果たせないことがわかる。よってフィラーには無機酸化物を選択することが必須であると考ええる。

【0061】

最後に負極についてであるが、実施例 29 に示すように負極結着剤として有機溶剤系である PVDF を選択しても十分に本発明の機能は果たせる。しかしながら、負極結着剤量の多さに起因してリチウムイオン受入れ性が低下し充電容量が漸減することや、負極板の硬さ（PVDF の性質に由来）ゆえ多孔膜の柔軟性を二次的に損なうという結果から、SBR のようにゴム弾性を有し少量添加が可能な結着剤を、水溶性結着剤（CMC など）と併用することが、特に望ましいと考える。

【産業上の利用可能性】

【0062】

本発明のリチウムイオン二次電池は、安全性の優れたポータブル用電源等として有用である。

【図面の簡単な説明】

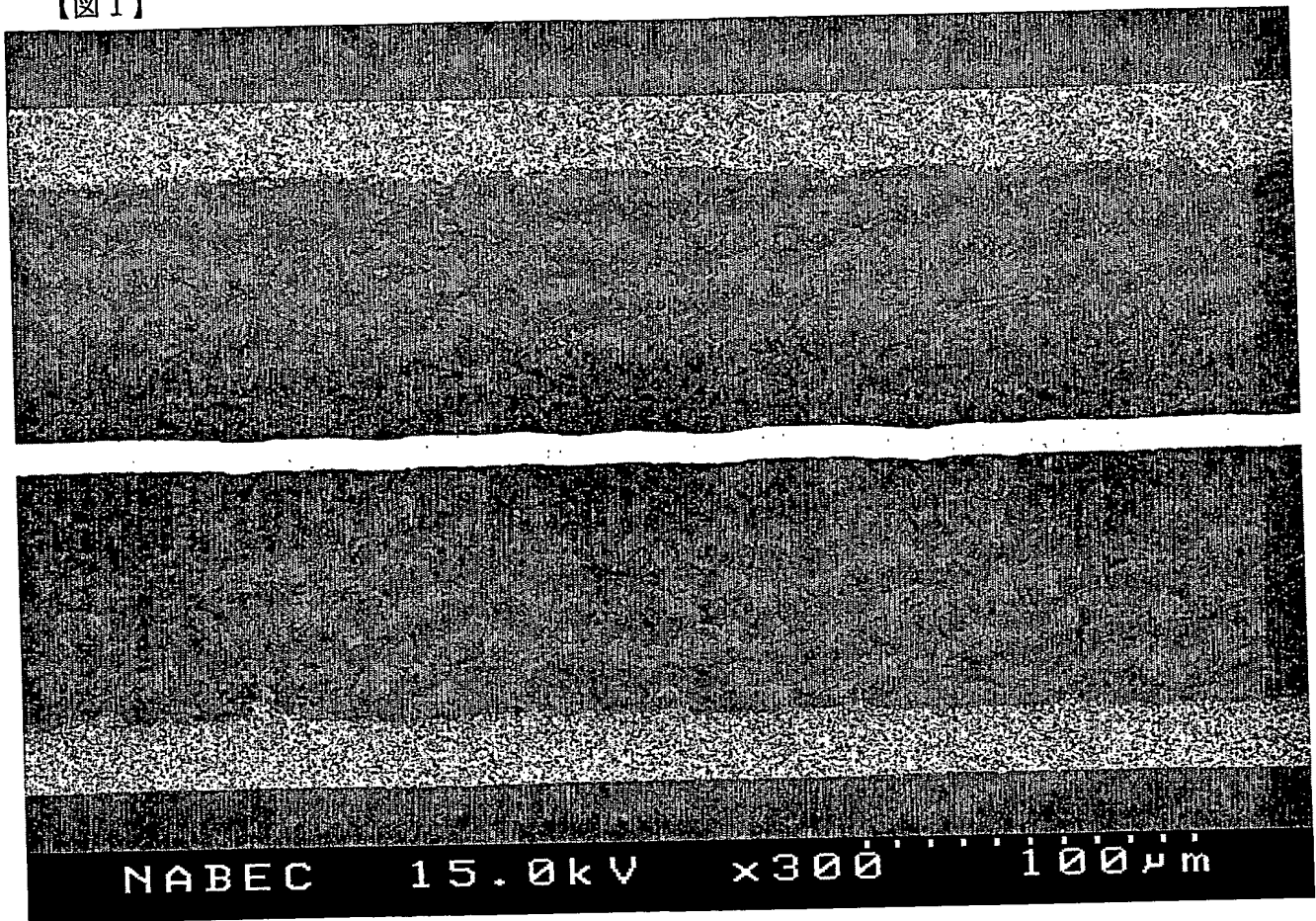
【0063】

【図 1】 本発明の実施の形態の負極板の断面 SEM 写真

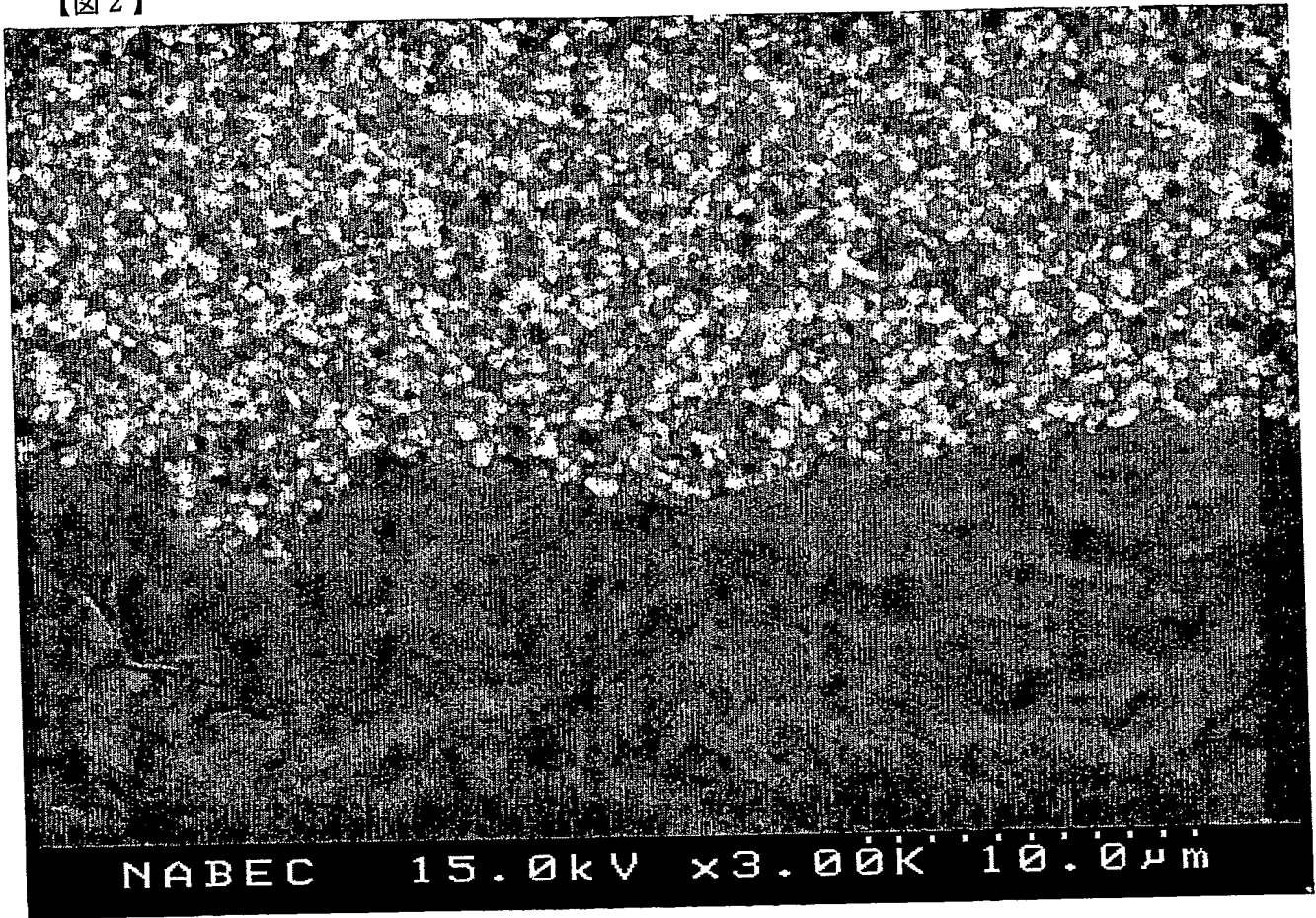
【図 2】 本発明の実施の形態の多孔膜の断面 SEM 写真

【書類名】図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 安全性を向上させる目的で極板上に耐熱性多孔膜層を形成したリチウムイオン二次電池において、捲回構成時に活物質層の脱落による内部短絡不良が多発するという課題を有していた。

【解決手段】 正極または前記負極の少なくともいずれか一方に、無機酸化物フィラーおよび結着剤からなる多孔膜層が接着形成されており、前記多孔膜層の表面凹凸は、接着されている前記正極または前記負極の表面凹凸よりも小さいことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 4 2 2 5 3 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.